UEBER DIE ANTHOCYANE DER PETUNIE UND ASTER

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHARLES LALOR BURDICK

AUS DES MOINES, IOWA, VEREINIGTE STAATEN

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1915

UEBER DIE ANTHOCYANE DER PETUNIE UND ASTER

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHARLES LALOR BURDICK

AUS DES MOINES, IOWA, VEREINIGTE STAATEN

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. H. Rupe* und *Dr. F. Fichter*.

Prof. Dr. Landmann, Dekan.

Basel, den 16. Juli 1915.

An meine Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0014

Inhalt

Seite

I. Einleitung:
- Zur Geschichte 7
- Allgemeine Eigenschaften der Anthocyangruppe . . 8
- Die bisher erhaltenen Anthocyane und Anthocyanidine . 9
- Konstitution der Anthocyanidine 11
- Synthese der Anthocyanidine 14

II. Ueber zwei Anthocyane der Sommeraster:
- Einleitung 19
- Isolierung des Anthocyangemisches 22
- Trennung des Cyanidin- und Pelargonidinglukosides . 26
- Asterinchlorid 27
- Hydrolyse des Asterins 29
- Callistephinchlorid 29
- Spaltung des Glukosides 31

III. Ueber den Farbstoff der Petunie:
- Einleitung 33
- Gewinnung von Petunin 34
- Petuninchlorid 35
- Spaltung des Glukosides 38
- Petunidinchlorid 39
- Entmethylierung 43

Zusammenstellung der Resultate 45

Diese Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie (Abteilung Professor Willstätter) zu Berlin-Dahlem ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Richard Willstätter

bin ich für die lehrreiche und freundliche Leitung zu grösstem Dank verpflichtet.

I.

Einleitung.

Zur Geschichte.

Vor zwei Jahren isolierten R. Willstätter und A. E. Everest[1]) in einer Arbeit über den Farbstoff der Kornblume zum ersten Male ein Anthocyan in reinem Zustand und sie beschrieben seine chemischen Eigenschaften. Gemäss dieser Untersuchung sind die Anthocyane Farbstoffe, deren Farbstoffkomponente als Derivate eines Phenylbenzopyryleums erkannt werden[2]) und sie bilden die erste Klasse pflanzlicher Basen, deren basische Eigenschaften durch den Sauerstoff bedingt sind. Die Anthocyane haben ausserdem phenolischen Charakter, sie bilden daher sowohl Salze mit Säuren wie mit Metallen.

Nach der Literatur haben die früheren Forscher auf diesem Gebiet die Anthocyane ausschliesslich auf Grund der phenolischen Eigenschaften rein zu gewinnen versucht. Die allgemein verwendete Methode, die Fällung der Bleisalze, ist indessen zu wenig spezifisch, um eine Trennung herbeizuführen und sie hat nie einheitliche oder unversehrte Produkte gegeben. In solcher Weise haben Mulder[3]), Glenard[4]) und Gautier[5]) den Farbstoff der Weintraube zu isolieren versucht. Auch die spätere Arbeit von Heise[6]) gab mittels der Bleimethode den Beerenfarbstoff teilweise als Glukosid, teilweise gespalten, also sein Präparat war weder einheitlich noch rein.

Vor kurzem ist es dem Botaniker H. Molisch[7]) gelungen, die Anthocyane in krystallisiertem Zustand mikroskopisch zu

[1]) Ann. 401, 189, 1913.

[2]) Willstätter, Sitzungsber. d. Königl. Preussischen Akad. d. Wissenschaften 1914, 402.

[3]) Die Chemie des Weines, S. 44 und 228 (Leipzig 1856).

[4]) C. r. 47, 268 (1858). A. ch. [3] 54, 366 (1858).

[5]) C. r. 86, 1507 und 87, 64 (1878).

[6]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 5. 618 (1899).

[7]) Botan. Ztg. 63, 145 (1905).

beobachten. Er hat nämlich gefunden, dass, wenn Rosen oder Pelargonienblüten mit Salzsäure oder Essigsäure zerdrückt werden, die entstehenden Lösungen beim Verdunsten auf dem Objektträger schön rote Krystalle geben können. Durch diese Arbeit angeregt, hat V. Grafe[1]) Pelargonien in prävarativem Massstab zur Isolierung des Farbstoffes verarbeitet, aber seine weiteren Resultate sind nicht brauchbar gewesen. Erst vor kurzem ist es R. Willstätter[2]) und seinen Schülern gelungen, auf Grund genauerer Kenntnis der chemischen Eigenschaften der Anthocyane, gute Methode für ihre Isolierung aufzufinden. Aus diesen Arbeiten haben sich folgende Kenntnisse über die Natur und Konstitution der Anthocyane ergeben.

Allgemeine Eigenschaften der Anthocyangruppe.

Die Anthocyane sind stickstoffrei, aber als Oxoniumsalze dennoch basische Farbstoffe. Auf diese Eigenschaft, nämlich die Fähigkeit der Anthocyane mit Mineralsäuren und organischen Säuren schön krystallisierende Salze zu bilden, lässt sich die Reinigung und Isolierung dieser Farbstoffe viel besser gründen als auf ihre phenolischen Eigenschaften.

In saurer Lösung sind die Anthocyane rot, in neutraler Lösung violett und in alkalischer Lösung im allgemeinen blau. Manche Variationen der Blütenfarben, z. B. der Rose (rot) und der Kornblume (blau), die dasselbe Anthocyan, Cyanin, enthalten, ist teilweise durch diese Verbindungsformen zu erklären. Auch

---

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 115, 975 (1906); 118, 1033 (1909); 120, 765 (1911).

[2]) R. Willstätter u. a. Annalen 401, 189 (1913); 408, 1-162 (1915). — R. Willstätter und Th. Nolan, „Über den Farbstoff der Rose". — R. Willstätter und H. Mallison, „Über den Farbstoff der Preiselbeere". — R. Willstätter und E. Bolton, „Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie". — R. Willstätter und W. Mieg, „Über ein Anthocyan des Rittersporns". — R. Willstätter und E. Zollinger, „Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere". — R. Willstätter und K. Martin, „Über den Farbstoff der Althæa Rosea". — R. Willstätter und W. Mieg, „Über den Farbstoff der Wilden Malve". — R. Willstätter und Th. Nolan, „Über den Farbstoff der Pæonie". — R. Willstätter und H. Mallisson, „Über Variationen der Blütenfarben".

Gerbstoffe führen mitunter eine Verdunkelung der Farbe von Anthocyanlösungen herbei.

Die Anthocyane entfärben sich in neutraler Lösung leicht und in alkalischer Lösung noch leichter, aber beim Ansäuern kehrt die Farbe quantitativ zurück. Die erstere Erscheinung ist oftmals als eine Reduktion angesprochen worden, aber in der Tat handelt es sich nur um eine Isomerisation, ähnlich wie sie z. B. bei Fuchsin vorkommt.

Die Isomerisation ist durch folgendes zu erklären. In neutraler Lösung entsteht die Farbbase. Durch Wanderung des Hydroxils vom Sauerstoff an Kohlenstoff verwandelt sich das Anthocyan in eine Pseudobase, ein Carbinol. Beim Ansäuern entstehen die Farbsalze wieder.

In allen Fällen sind die Anthocyanfarbstoffe Glukoside. Die eigentlichen Farbstoffe, die Anthocyanidine bekommt man bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure, indem die Anthocyane quantitativ in Zucker und Anthocyanidine gespalten werden. Wilstätter und Everest[1]) haben gezeigt, dass man nach der Verteilung der Farbstoffe zwischen Amylalkohol und Salzsäure die Anthocyane und Anthocyanidine leicht unterscheiden kann. In einer salzsauren Lösung nimmt Amylalkohol von einem Anthocyandiglukosid fast nichts auf, von einem Monoglukosid entsteht eine wirkliche Verteilung, und das zuckerfreie Derivat, das Anthocyanidin, geht quantitativ in den Amylalkohol über.

Die bisher erhaltenen Anthocyane und Anthocyanidine.[2])

Die Anthocyane können in drei Stammformen eingeteilt werden, Derivate des Cyanidins, des Pelargonidins und des Delphinidins.

I. Cyanidin-Gruppe.

Das erste in Krystallen erhaltene Anthocyan war Cyanin, der Farbstoff der Kornblume, der sich in den blauen Blüten als Kaliumsalz findet. Auch hat es sich ergeben, dass die Rose denselben Farbstoff, Cyanin, enthält, nur gebunden an

[1]) loc. cit.

[2]) Richard Willstätter u. a. Annalen der Chemie 408, 1—162 (1915)

Pflanzensäure. Bei der Spaltung wird Cyanin in Cyanidin und zwei Moleküle Glukose zersetzt.

Cyanidin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}O_6Cl$ und die chlorwasserstoffreie Form $C_{15}H_{10}O_6$.

Der Farbstoff der Preiselbeere, das Idaein, ist ein Monoglukosid und besteht aus einem Molekül Galaktose und einem Molekül Cyanidin.

Das Anthocyan der Paeonie, welches Paeonin genannt wurde, ist ein Diglukosid, dessen Anthocyanidin, Paeonidin, sich als ein Monometyläther des Cyanidins erwiesen hat.

Der Farbstoff der Chrysantheme (Chrysanthemin) ist ein Monoglukosid des Cyandins (unveröffentlichte Arbeit von Willstätter und Bolton). Ein Isomeres des Chrysanthemins kommt als einer der in den Blüten der Sommeraster enthaltenen Farbstoffe vor. Ich schlage dafür den Namen Asterin vor.

II. Pelargonidin-Gruppe.

Der Farbstoff der Scharlach-Pelargonie besteht aus zwei Molekülen Glukose und einem Molekül Anthocyanidin (Pelargonidin), das um ein Sauerstoffatom ärmer als Cyanidin ist.

Pelargonidinchlorid ist also $C_{15}H_{11}O_5Cl$, Pelargonidin $C_{15}H_{10}O_5$. Zu dieser Gruppe gehört auch ein zweiter Farbstoff der Sommeraster (Callistephin), welcher aus nur einem Molekül Glukose und einem Molekül Pelargonidin besteht.

Die Dahlie enthält auch eine Mischung von Farbstoffen der Cyanidin- und Pelargonidin-Gruppen, nämlich Cyanin und Pelargonin.

Willstätter und Bolton[1]) ist es neulich gelungen, ein künstliches Monoglukosid des Pelargonidins (Pelargonenin) durch vorsichtige partielle Spaltung des Pelargonins zu bekommen. Dieses Anthocyan ist ein Isomeres des Callistephins, aber ist noch nicht in der Natur gefunden worden.

III. Delphinidin-Gruppe.

Die Delphinidinderivate kommen in den blauen und tief violetten Blüten und Beeren vor.

[1]) Nach einer unveröffentlichten Arbeit.

Komplizierter in Zusammensetzung als die anderen Glukoside hat sich das Anthocyan des Rittersporns gezeigt. Es besteht aus zwei Molekülen Glukose, einem Molekül p-Oxybenzoesäure und einem Molekül des Anthocyanidins, Delphinidin. Delphinidin ist um ein Sauerstoffatom reicher als Cyanidin und hat also die Formel $C_{15}H_{10}O_7$.

Ein anderes Derivat des Delphinidins ist von Willstätter und F. Weil in einer unveröffentlichten Arbeit in den dunkelblauen Blüten von Stiefmütterchen (Viola tricolor) aufgefunden und Violanin genannt worden; es ist ein Diglukosid jenes Anthocyanidins.

Am häufigsten kommen die Methyläther des Delphinidins vor.

Der Farbstoff Oenin der Weintraube ist ein Monoglukosid des Delphinidins Dimethyläthers, Oenidin.

Isomerer mit Oenidin ist Malvidin, das als Diglukosid in der Waldmalve vorkommt.

Ein Monomethyläther des Delphinidins, Myrtillin, kommt in Form zweier verschiedener Monoglukoside in der Heidelbeere und der Stockrose vor.

Isomer mit Myrtillidin ist das in der vorliegenden Arbeit aufgefundene Anthocyanidin, Petunidin, welches als Diglukosid in der Petunie vorkommt.

Konstitution der Anthocyanidine [1]).

Die Anthocyadine stehen nach ihren empirischen Formeln und nach ihren Zersetzungsprodukten in naher Beziehung zu den Flavonen [2]), aber sie unterscheiden sich von den gelben Pflanzenfarbstoffen durch das Auftreten in sehr beständigen Oxoniumsalzen. Die Anthocyanidine sind also nicht Derivate eines Benzopyrons, sondern eines Benzopyryliums.

Durch Erhitzen mit Alkalien werden beide Gruppen der Farbstoffe in gleicher Weise zersetzt und liefern immer Phlo-

[1]) R. Willstätter, „Über die Farbstoffe der Blüten und Früchte", Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1914, 402. R. Willstätter und H. Mallison, „Über die Verwandtschaft der Anthocyane und Flavone", Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1914, 769. R. Willstätter, Berichte XLVII, 2831, 1914.

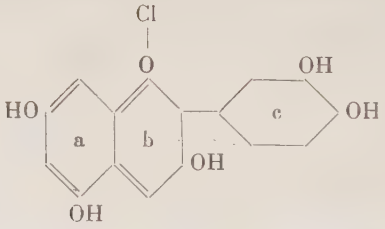
[2]) Zur genaueren Kenntnis der Flavone siehe H. Rupe, Pflanzenfarbstoffe.

roglucin oder Phloroglucinmethyläther und eine Carbonsäure. Dieses Verhalten deutet auf die Ähnlichkeit hin, die zwischen den Strukturen der Moleküle der beiden Systeme existieren muss.

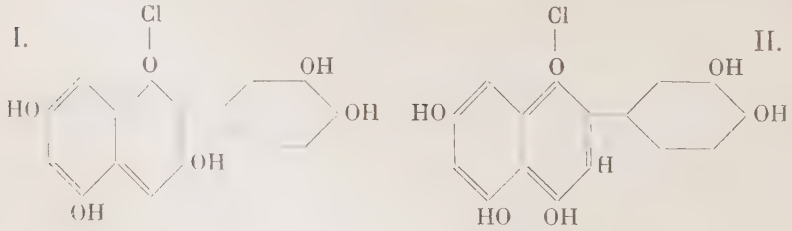
Je nach dem Hydroxylgehalt oder Methoxylgehalt des Phenylrestes in Benzopyrylium entstehen durch die Alkalispaltung die entsprechenden Hydroxy- oder Methoxycarbonsäuren. Es liefert nämlich:

Pelargonidin	Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure
Cyanidin	Phloroglucin und Protocatechusäure
Delphinidin	Phloroglucin und Gallussäure
Myrtillidin	Phloroglucin und Gallussäuremethyläther.

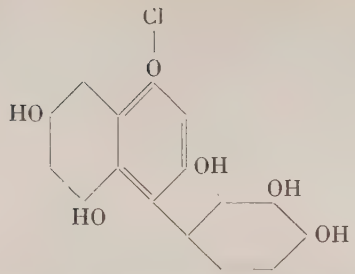
Mit dem Anwachsen der Hydroxylgruppen in der Phenolgruppe geht auch eine entsprechende Vertiefung der Farbe einher: Pelargonidin mit einer Hydroxylgruppe ist scharlachrot, Cyanidin mit zwei carminrot und Delphinidin mit drei Hydroxylen im Phenylrest blaurot. In der Delphinidingruppe zeigt sich der Einfluss der Anreicherung von Methoxylgruppen in der Verschiebung der Farbe nach violett. Von den Sauerstoffatomen der Anthocyanidine bleibt nach den Resultaten der Alkalischmelze nur ein einziges Sauerstoffatom ausser der Oxoniumgruppe für den Pyryliumkern b der folgenden Formel:



Daher hat man für Cyanidinchlorid die Wahl zwischen folgenden Formeln:

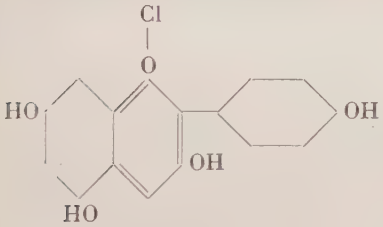


III.

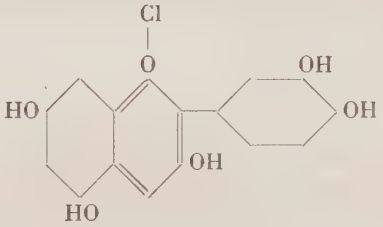


Von diesen ist die zweite zu verwerfen, weil sie nur eine Formel für Luteolinchlorhydrat in einer besonderen Schreibweise ist.

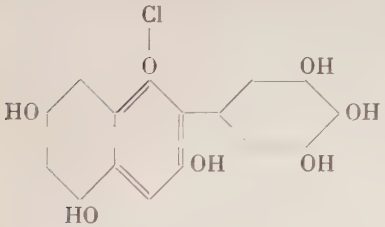
Wenn Formel III in Wahrheit die Struktur des Cyanidins repräsentieren würde, so sollte durch vorsichtige Spaltung mit Alkalien als Zwischenprodukt ein Benzophenon auftreten. Versuche in dieser Richtung von Willstätter und Mallison haben dafür keinen Anhalt geboten. Demgemäss sind den Anthocyanidinen die folgenden Strukturformeln zuzuschreiben:



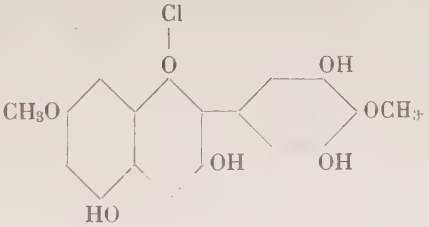
Pelargonidinchlorid



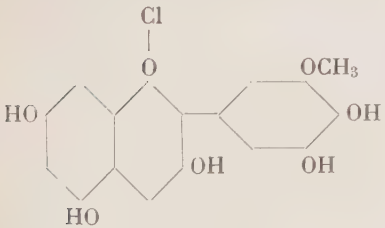
Cyanidinchlorid



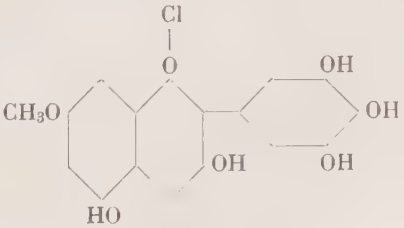
Delphinidinchlorid



Malvidinchlorid



Myrtillidinchlorid



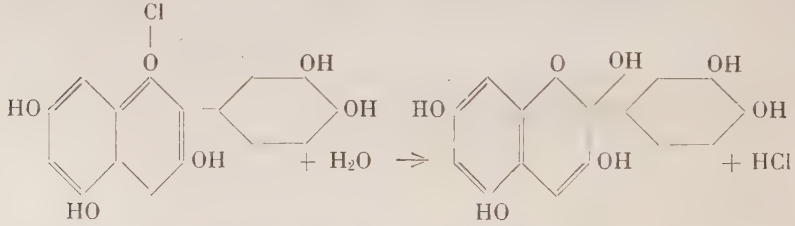
Petunidinchlorid

Synthese von Anthocyanidinen.

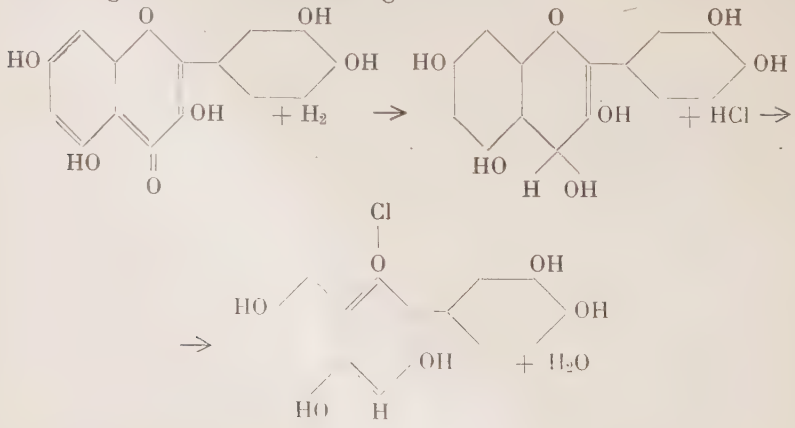
Infolge der engen Verwandtschaft der Anthocyanidine und Flavonole sollte es möglich sein, Anthocyanidine aus Flavonolen durch Reduktion und Flavonole aus Anthocyanidinen durch Oxydation zu bilden.

Die Beziehungen zwischen Anthocyanen und Flavonolen sind die folgenden. Ein Anthocyanidin in seiner säurefreien Form ist isomer mit demjenigen Flavonolderivat, das in dem Phenylreste um ein Sauerstoffatom ärmer ist, d. h. die Flavonderivate enthalten das Pyrylium in oxydiertem Zustand. Daher sind in den Flavongruppen die nächsten Verwandten der Anthocyanidine die mit übereinstimmender Substitution in den Benzolresten und demnach um ein Sauerstoffatom im Pyryliumkern reicheren, nicht die eigentlichen Isomeren.

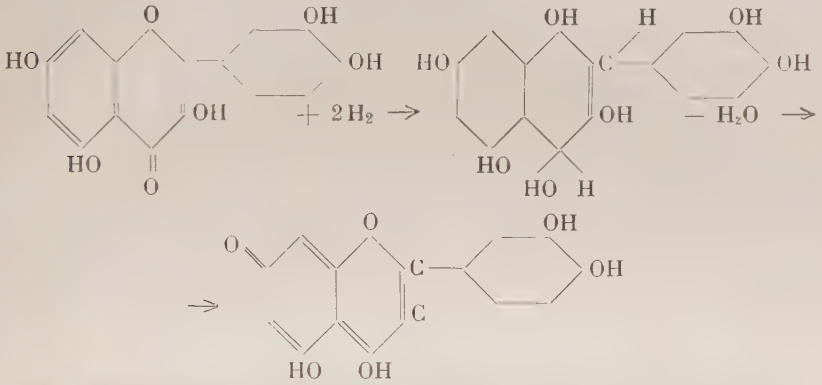
Wie die Analyse der farblosen Pseudobasen oder Carbinole der Anthocyanidine zeigen, geht die Umlagerung der chinoiden Verbindung in die nichtchinoide unter Aufnahme eines Moleküls Wasser vor sich, entsprechend der Gleichung:



Demnach sollten die Anthocyanidine aus den Flavonolen durch Reduktion und Umlagerung in eine orthochinoide Form mit vierwertigem Sauerstoff hervorgehen.



Experimentell ist diese nahe Beziehung in einer Arbeit von Willstätter und Mallison[1]) verwirklicht worden. In der Tat ist freilich das Hauptprodukt der Reduktion von Quercetin nicht Cyanidin, sondern ein Produkt Allocyanidin, in welchem bei seiner Bildung der Pyronring des Quercetins geöffnet wird entsprechend der Formel:



Allocyanidin gibt in Salzsäure-Lösungen eine anthocyanähnliche Farbe, aber es ist äusserst unbeständig und liefert noch in 2% Salzsäure sein farbloses Carbinol. Dieser Unterschied ist ausschlaggebend, weil Cyanidin in saurer Lösung sehr beständig ist und nur in neutraler Lösung ein Carbinol gibt.

Die Annahme einer Ringöffnung erklärt die Verschiedenheit des Allocyanidins von dem Cyanidin, seine schwächer basischen Eigenschaften und seine Unbeständigkeit. Es zeigt sich, dass auch ohne Pyryliumring die rote Farbe möglich ist.

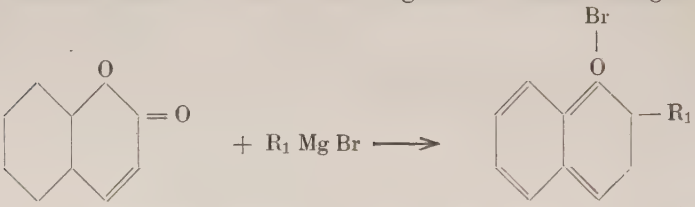
Bei der Reduktion des Quercetins durch Natriumamalgam bei mittlerer Temperatur entsteht neben Allocyanidin ein zweites rotes Farbsalz, welches sich als identisch mit Cyanidin erwiesen hat. Diese Reduktion gibt nur eine Ausbeute von etwa 4% Cyanidin, aber immerhin ist dadurch eine Synthese des Cyanidins ausgeführt worden, da Quercetin schon von Kostanecki, Lampe und Tambor[2]) synthetisch dargestellt worden ist.

Ferner hat diese Umwandlung die Konstitutionsformel des Cyanidins und dadurch auch die Konstitutionsformeln der an-

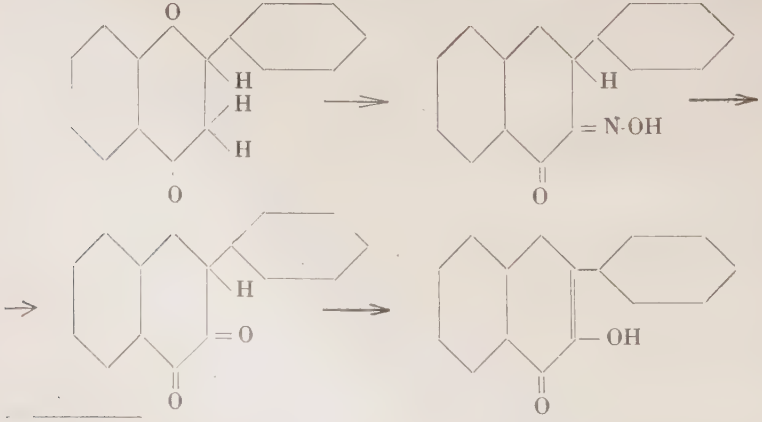
[1]) Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1914, 769.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1402 (1904).

deren Stammbasen Pelargonidin und Delphinidin bewiesen. Vor kurzem ist es Willstätter und Zechmeister[1]) geglückt, in direkter Weise Pelargonidin synthetisch darzustellen. Die Untersuchungen von Decker und Fellenberg[2]) über Cycloxoniumverbindungen haben die Wege vorgezeichnet. In Anwendung der Methode von Decker und Fellenberg haben Willstätter und Zechmeister eine Reduktion des folgenden Schema ausgeführt:



Eine besondere Aufgabe der Synthese lag in der Einführung einer Hydroxylgruppe in der Stellung 3 des Pyryliumkerns. In der synthetischen Darstellung der gelben Beizenfarbstoffe, der Flavonole, ist dieses Konstanecki[3]) in einer Weise gelungen, die von Willstätter und Zechmeister unter Bezugnahme auf ein allgemeines Verfahren für die Umwandlung von Ketone in α-Diketone erklärt wird. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure entstehen aus den Dihydroverbindungen, den Flavononen, Isonitrosoderivate, deren hydrolytische Spaltung die Diketone geben. Sie sind infolge einer Tautomerieerscheinung identisch mit den Flavonolen, sie enthalten das Hydroxyl in Stellung 3.



[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1914, 886.

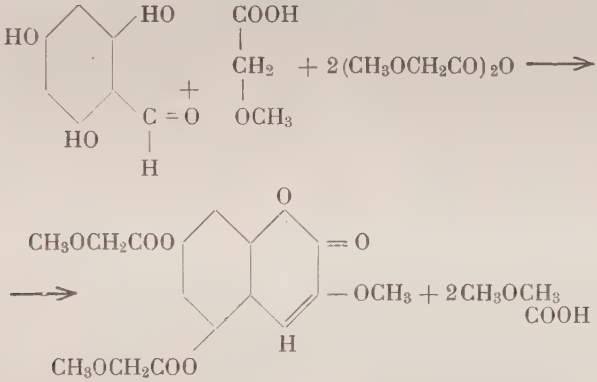
[2]) Ann. d. Chem. 356, 281 (1907) und 364, 1 (1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2448 (1899); 33, 1988 und 3410 (1900); 37, 2625 und 3167 (1904); 38, 931 (1905).

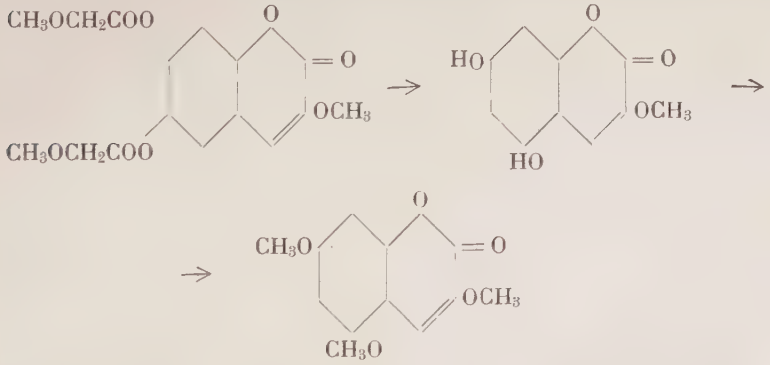
Willstätter und Zechmeister haben diese Schwierigkeit der Einführung des Hydroxyls in der Gewinnung der Cycloxoniumverbindung 5.7 Dioxy-3-methoxycumarin durch Kondensation von Phloroglucinaldehyd mit Glycolsäure beseitigt, indem sie das alkoholische Hydroxyl mit einem Methyl geschützt haben.

Die Synthese verläuft nach dem folgenden Schema:

Phloroglucinaldehyd wird mit Methoxyessigsäure durch die Anwendung von Methoxyessigsäureanhydrid selbst als Kondensationsmittel zu dem Dimethylacetyl-methoxycumarin kondensiert.

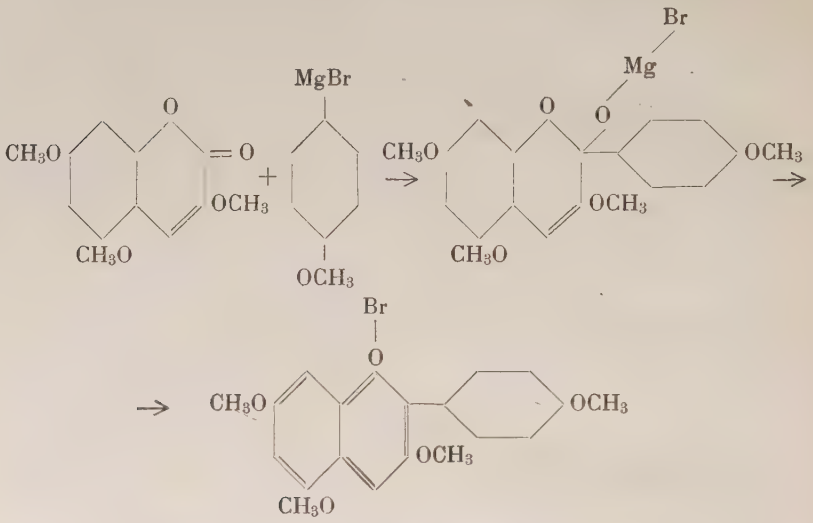


Dieses Präparat wird von verdünnter Alkalilauge entacyliert und dann durch die Einwirkung von Diazomethan das für die Umsetzung mit der Magnesiumverbindung zweckmässige Trimethoxycumarin erhalten.



Das Trimethoxycumarin kann durch die Addition von Phenol, Brenzcatechin und Pyrogallol zu den verschiedenen Anthocya-

nidinen umgewandelt werden. Willstätter und Zechmeister haben Anisylmagnesiumbromid verwendet.



In der Ausführung dieser Grignardschen Reaktion, die in der üblichen Weise vorgeht, entsteht ein Niederschlag, der mit Salzsäure zersetzt wird. Die Krystalle des Anisylmethoxypyryliumsalzes scheiden sich in guter Ausbeute ab. Diese Verbindung ist Pelargonidintetramethyläther. Sie unterscheidet sich aber von den anderen Anthocyanidinen durch das Fehlen saurer Eigenschaften, weil alle Hydroxyle besetzt sind. Die rote Lösung in Säuren liefert also mit Alkali keine Salze und wird entfärbt.

Durch Erhitzen mit Jodwaseerstoff wird diese Verbindung entmethyliert und das auskrystallisierende Jodid in Chlorid umgewandelt. Dieser synthetische Farbstoff, Oxyphenyltrioxybenzopyryliumchlorid, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Anthocyanidin Pelargonidin überein.

Diese Synthese bestätigt die oben angenommene Formel für Pelargonidin und infolgedessen die Formeln von Cyanidin und Delphinidin.

II.

Über zwei Anthocyane der Sommeraster.

Einleitung.

Im voranstehenden Teil der Arbeit sind die bisher untersuchten Anthocyane beschrieben worden. Zwei ähnliche monoglukosidische Anthocyane, die ich aus der prächtig purpurroten Blüte der Sommeraster (Callistephin chinensis Nees, syn. Aster chinensis L.) isoliert habe, betrifft die folgende Untersuchung.

Das Anthocyan der Aster, im besonderen gewisser paeonienblütiger Zungenastern, erregte die Aufmerksamkeit von Professor Willstätter durch eigentümliche Reaktionen, die weder für ein Pelargonidin- noch für ein Cyanidinderivat stimmten und die zu versprechen schienen, dass die wenigen Stammformen der Blütenfarbstoffe um eine neue vermehrt würde. Es ist freilich schon vorgekommen, dass die Reaktionen der Blütenfarbstoffe durch Beimischungen gefälscht sein können, besonders durch die Anwesenheit der bekannten Flavonderivate und der noch nicht erforschten wasserlöslichen, gelben Farbstoffe, die von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden. Um einen solchen Fall handelt es sich hier nicht, auch wenn man das Anthocyan aus den Blütenextrakte ausfällt und mehreren Reinigungen unterwirft, so erinnert es zwar ganz in seiner Amylalkohol-Säure-Verteilung, worin es den bekannten Monoglukosiden der Reihe entspricht, an das Chrysanthemin, stimmt aber weder in der Farbe seiner Lösungen noch in den Reaktionen z. B. mit Soda oder mit Eisenchlorid mit einem der bekannten Anthocyane überein.

Es hat sich gezeigt, dass hier ein Gemisch von zwei in ihrem Verhalten und in ihrer Löslichkeit sehr ähnlichen, infolgedessen nicht leicht zu trennenden Monoglukosiden vorliegt. Das Beispiel war interessant genug, um die Arbeit zu lohnen, welche die Trennung des Gemisches erforderte; denn es zeigt, wie unsicher eine Systematik der Anthocyane wäre, wie man sie öfters

auf Grund der einfachsten Reaktionen der Blütenauszüge zu geben versucht hat.[1])

Die beiden Farbstoffe werden im Gemische am besten auf dem Weg über ihre Bleisalze rein erhalten. Es ist im voranstehenden Teil dieser Abhandlung wiederholt erwähnt worden, dass die in älterer Zeit oft probierte Fällung der Anthocyane durch Bleiacetat nicht genügend spezifisch ist, um ihre Isolierung zu ermöglichen. Auch in meinem Fall besteht die Reinigung nicht in der Abscheidung der Bleisalze, sondern sie beruht auf der Löslichkeit des Anthocyanbleisalzes in Eisessig, während die Bleisalze von beigemischten farblosen Hydroxylverbindungen davon nicht angegriffen werden, und weiterhin auf der Zersetzung des Bleisalzes unter eigentümlichen Bedingungen, nämlich durch chlorwasserstoffhaltigen Propylalkohol, wobei abermals Begleitstoffe ungelöst bleiben.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren des Farbstoffs ändert sich sein Verhalten gegen Reagentien in mehreren entscheidenden Punkten. Während ursprünglich die Reaktion des bei der Hydrolyse entstehenden Anthocyanidins mit Soda violet und die Eisenchloridreaktion gleichfalls violet war, nähert sich nun das Verhalten mehr und mehr einem Cyanidinglukosid und stimmt schliesslich mit dem Crysanthemin genau überein; in der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen bleibt der Farbstoff ganz verschieden von diesen. Eine Komponente des Anthocyangemisches, und zwar die quantitativ überwiegende, ist also ein Isomeres des Chrysanthemins, das als Asterin bezeichnet werden soll. Die Hauptunterschiede zwischen den beiden nur hinsichtlich der Bindung von Glukose an Cyanidin verschiedenen Farbstoffe zeigt nachstehende Tabelle.

In der Mutterlauge des Asterins findet sich in viel geringerer Menge ein in Säure auffallend leicht lösliches Anthocyan, das gleichfalls homogen erhalten worden ist und sich als ein Monoglukosid des Pelargonidins erwiesen hat. Es soll nach dem zweiten botanischen Namen der Sommeraster Callistephin genannt werden. Von dem synthetischen Pelargonidinglukosid,

[1]) Siehe z. B. L. Weigert, Jahresber. d. k. k. önolog. u. pomolog. Lehranstalt Klosterneuburg, Wien 1895, ferner E. Overton, Jahrb. f. wiss. Bot. 33,223 (1899).

Die beiden Cyanidinmonoglukoside ($C_{21}H_{21}O_{11}Cl \cdot 1^1/_2 H_2O$).

	Asterinchlorid	Chrysantheminchlorid
Krystallform	lange, gerade abgeschnitt. Prismen	feine rhombische Blättchen
Löslichkeit in Salzsäure .	noch in 3-proz. Säure leicht löslich	schwer löslich
Lösl. in 7-proz. Schwefelsäure	ziemlich leicht löslich	recht leicht löslich
Lösl. in Alkohol . . .	leicht löslich	ziemlich schwer löslich
Reaktion mit Soda . .	violet	
Reaktion in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$	blau	

das Willstätter und Bolton beschrieben und Pelargonenin genannt haben, ist dieses Anthocyan erheblich verschieden und es ist bemerkenswert, wie grosse Unterschiede durch die verschiedene Bindungsweise des Glukoserestes verursacht werden. Das durch partielle Hydrolyse von Pelargonin gewonnene Pelargonenin gibt ebenso Pelargonidin selbst mit Soda Farbumschlag in blau, das Callistephin ist dagegen in sodaalkalischer und ätzalkalischer Lösung rotviolet. Auch fehlt ihm die Fluorescenz gänzlich, welche das Pelargonin, Pelargonenin und andere Glukoside des Pelargonidins auszeichnet. Die beiden Monoglukoside des Pelargonidins werden in der folgenden Zusammenstellung verglichen.

Die beiden Pelargonidinmonoglukoside ($C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 2^1/_2 H_2O$.

	Callistephinchlorid	Pelargoneninchlorid
Krystallform	haarfeine Nädelchen	scharlachrote Nadeln
Löslichkeit in Wasser .	leicht löslich	wenig löslich
Löslichkeit in Salzsäure .	sehr leicht löslich	sehr schwer löslich
Farbe der sauren Lösung	gelbrot, in Alkohol nicht fluoreszierend	bläulich tingierend gelbrot, in Alkohol stark fluoreszierend
Reaktion mit Soda . .	rotviolet bis violetrot	violetblau

Die Farbe der untersuchten bläulich-roten Aster wird also durch zwei Anthocyane bedingt, von welchen eines in saurer Lösung rot, das andere orangerot ist; wahrscheinlich findet sich

der Farbstoff zum Teil in neutraler Form in der Blüte. Die paeonienblütige Aster bringt übrigens noch andere Farbstoffe hervor; in hellroten und in blauen Blumen derselben Sorte habe ich andere Glukoside beobachtet, die sich sehr wahrscheinlich gleichfalls vom Cyanidin und Pelargonidin ableiten. Die Zugehörigkeit zu den Abkömmlingen der Anthocyanidine ist freilich nicht leicht durch die einfachen Reaktionen zu bestimmen.

Die folgende Übersicht, in der ich die Reaktionen der Anthocyanlösung aus meiner roten Aster neben die ihrer beiden reinen Anthocyane stelle, zeigt, wie sich die Merkmale des Asterins und Callistephins vermischen.

	Rohprodukt aus der roten Aster	Asterin	Callistephin
Farbe der Lösung .	cyaninähnlich	cyaninrot	orangegelb
Reaktion mit Soda	rötlich violet	violet	violetrot
Reaktion mit $FeCl_3$ in Alkohol . . .	violet	blau	keine Reaktion
Säure-Amylalkohol-Verteilung . . .	monoglukosidisch	monoglukosidisch	monoglukosidisch

Isolierung des Anthocyangemisches.

Blütenmaterial. Die Pflanze war auf dem Versuchsfelde des Kaiser Wilhelm-Instituts aus Samen von Haage & Schmid in Erfurt gezogen worden, eine prächtig purpurrote paeonienblütige Zungenaster. Bei der Ernte wurde die Sorte von beigemischten hellroten und blauen Blumen[1]) sorgfältig getrennt und es wurden nur die abgeschnittenen Zungenblütchen verarbeitet.

Die frische Blüte enthält ungefähr 1.3 Prozent, die getrocknete (Trockengewicht 16.7 Prozent) 7.4 Prozent Anthocyan. Die Bestimmungen und die im Folgenden erwähnten beruhten auf kolorimetrischem Vergleich mit reinem Chrysantheminchlorid

[1]) Die hellroten Blüten lieferten einen fluoreszierenden alkoholischen Extrakt, der ein von Callistephin verschiedenes Pelargonidinderivat, anscheinend ein Diglukosid, enthielt, und zwar auch in Mischung mit einem Cyanidinderivat. Die blaue Aster gab eine nicht fluoreszierende Anthocyanlösung, die ein Diglukosid des Cyanidins zu enthalten schien.

in verdünnter Salzsäure; sie sind daher, weil der Asternfarbstoff nicht einheitlich ist, keineswegs genau, aber genügend, um die Ausbeute bei der Extraktion und den Reinheitsgrad bei weiterer Verarbeitung zu kontrollieren.

Die Blumen sind in Eisessig eingelegt und infolge der Arbeitseinschränkung nach Kriegsausbruch monatelang stehen gelassen worden. Dadurch war ein grosser Teil des Farbstoffs im Extrakte verdorben und die Reinigung viel schwieriger als sie bei raschem Aufarbeiten wäre. Im Laufe der Untersuchung wurden auch getrocknete Blüten verarbeitet und gleichfalls mit Eisessig extrahiert. Dieses Verfahren hat sich als unzweckmässig erwiesen, das Lösungsmittel entzieht dem trockenen Material nur schwierig den Farbstoff.

Die geeignete Art der Verarbeitung ist die Extraktion der getrockneten Blüten mit Methylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält.

a) Reinigung mit Propylalkohol und Pikratbildung.

Der aus 3.3 kg frischen Blüten gewonnene Eisessigauszug (8.5 l) enthält nur etwa 5.8 g Anthocyan. Ich versetzte das Filtrat mit 100 ccm 10 prozentiger alkoholischer Salzsäure und füllte die Flüssigkeit mit Aether (17 l) und Petroläther (8.5 l.) Der syrupöse Niederschlag wurde in 2 l Äthylalkohol, der 0.1 Prozent Chlorwasserstoff enthielt, aufgelöst, wobei ein gummiartiger Rückstand hinterblieb. Dann vermischte ich die Lösung langsam während etwa vierzig Minuten unter beständigem Rühren mit 3 l Äther; dabei schlug sich eine grosse Menge farbstoffarmer, harziger Masse (trocken 50 gr) nieder, die ich verwarf. Aus der dekantierten Lösung fiel der Farbstoff auf weiteren Zusatz von Äther nicht aus. Auch wenn das Anthocyan grössere Reinheit erlangt hat, ist es aus äthylalkoholischer Lösung schwierig zu fällen, leichter aus Propyl- und aus Methylalkohol. Durch das gleiche Volumen Petroläther konnte aber das Produkt gefällt werden; nach dem Trocknen betrug der Niederschlag 60 g, er enthielt 4.8 g Farbstoff (83 Prozent des Farbstoffs im Extrakt.)

Das Produkt ist so unrein, dass es noch keine Fällung mit Pikrinsäure liefert und dass bei Krystallisationsversuchen

immer seine salzsaure Lösung zu gelatinösen Massen erstarrt. Auch wenn man die Lösung in verdünnter Säure mit Amylalkohol sättigt, fällt eine reichliche Menge von farblosem gelatinösem Niederschlag aus. Davon machte ich Anwendung: das Rohprodukt wird in 250 ccm 0.5-proz. Salzsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit Amylalkohol gesättigt und einer allerdings langwierigen Filtration unterworfen

Eine Reinigung, die bei diesem Versuche zum Ziel führte, aber nicht bei dem noch weniger günstigen Material aus anderen, zu lang aufbewahrten Extrakten, besteht in fraktioniertem Ausziehen mit Propylalkohol.

Die Anthocyanlösung wurde mit Chlornatrium gesättigt und zunächst zweimal mit je 25 ccm Propylalkohol ausgeschüttelt. Dieser nahm zwar viel Farbstoff fort, aber zugleich eine grosse Menge der Begleitstoffe. Diese ersten Auszüge lieferten mit Pikrinsäure keine Fällung. Darauf extrahierte ich drei weitere Male mit je 100 ccm Propylalkohol und fällte diese Auszüge mit Äther, nachdem sie mit angesäuerter Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet worden.

Der in dunkelroten, sich zusammenballenden Flocken abgeschiedene Farbstoff gab nun mit Pikrinsäure ein schönes krystallinisches Salz (1.34 g), das aus den Pikraten des Cyanidin- und des Pelargonidinglukosides bestand.

b) Reinigung mittels des Bleisalzes.

Ein genauer ausgearbeites und viel besseres Verfahren führt von dem ungünstigen Rohprodukt zum Gemisch der zwei reinen Anthocyane mittels der Bleisalze. Die Reinigung gelingt aber nicht durch die Fällung der Anthocyane mit Bleiacetat, wie sie von älteren Autoren in vielen Beispielen versucht worden ist, denn zugleich mit dem Farbstoff fällt ein grosser Teil der Begleitstoffe in Form von Bleisalzen mit aus, sondern die Isolierung beruht darauf, dass sich das Anthocyanblei von beigemischten Bleisalzen farbloser Stoffe durch Auflösung in Eisessig trennen lässt und dass man es mit Chlorwasserstoff in Propylalkohol in Chlorid umwandelt. Auch bei dieser Ueberführung in propyl-alkoholischer Lösung erfolgt eine wirksame Trennung von Nebenprodukten.

Ich verarbeitete 8.9 l Eisessigextrakt, die aus 3.2 kg Asternblüten gewonnen waren und 7 g Anthocyan enthielten; durch Fällen ohne Chlorwasserstoff mit dem doppelten Volumen Äther gewann ich 65 g Rohprodukt, eine syrupöse und hygroskopische Masse, deren Reinheitsgrad 10 war. Sie enthielt viel Kaliumsalz und viel gummiartige Stoffe, die in Alkohol nicht löslich waren.

Diese Substanz löste ich in 600 ccm 0.01-proz. wässriger Salzsäure (nicht in Wasser, um Isomerisation zu verhüten), filtrierte von beträchtlichem farblosem Rückstand (6 g) und bewirkte mit der Lösung von 12 g Bleiacetat in 50 ccm Wasser die vollständige Fällung. Der feine blaue Niederschlag wurde auf einem mit einer dünnen Talgschicht bedeckten Filter abgesaugt und mit 100 ccm 0.01-proz. Salzsäure gewaschen. Ohne Trocknung nahm ich das Bleisalz sofort mit 600 ccm Eisessig auf, wobei 5 g Bleisalz hinterblieben, die abgesehen von einzelnen Klümpchen des Farbsalzes fast farbstoffrei waren. Aus der Eisessiglösung fielen auf Zusatz des doppelten Volumens Äther 14.7 g Bleisalz wieder aus, deren Anthocyangehalt noch 5.6 g betrug.

Ich gewann daraus das Chlorid, indem ich den Niederschlag mit 200 ccm Propylalkohol schüttelte, der 20 ccm einer 25-proz. methylalkoholischen Chlorwasserstoffsäure enthielt; zusammen mit Chlorblei fiel auch farblose, flockige organische Substanz aus. Das Anthocyanchlorid wurde sodann mit 600 ccm Äther gefällt. Es betrug 6.5 g, sein Reinheitsgrad war 70, aber es war noch nicht rein genug, um krystallisiertes Pikrat zu liefern; mit Pikrinsäure entstand nur ein öliger Niederschlag. Der ganze Prozess der Reinigung ist deshalb wiederholt worden, d. h. ich fällte aufs neue die Lösung in 0.01-proz. Salzsäure mit essigsaurem Blei, löste wieder die Fällung sofort in Eisessig, gewann das Bleisalz durch Niederschlagen mit Äther reiner zurück und führte aufs neue mit Propylalkohol-Chlorwasserstoff die Umwandlung in Chlorid aus.

Nun gewann ich 4 g Anthocyanchlorid wieder, dessen Reinheitsgrad ich durch Vergleich mit reinem Chrysanthemin etwa = 85 bestimmte. Da der Farbstoff das gelbstichigere Pelargonidinderivat enthielt, war er in Wirklichkeit höherprozentig

als er nach dieser kolorimetrischen Schätzung erschien. In diesem Zustand lieferte das Produkt ein ausgezeichnet krystallisierendes Pikrat, lange rote Prismen, aber der Umweg über das Pikrat war für die Krystallisation und für die Trennung in die beiden Komponenten des Anthocyangemisches nicht mehr nötig.

Trennung des Cyanidin- und Pelargonidinglukosides.

Die Präparate aus dem Bleisalz und aus dem Pikrat waren Gemische von Asterin und Callistephin, ihre Trennung beruhte auf der grösseren Löslichkeit der Letzteren. Bei wiederholter Abscheidung aus alkoholisch- oder methylalkoholisch-wässriger Salzsäure wurden die Krystallisationen ärmer an dem selbst in 7-proz. Salzsäure auffallend löslichen Pelargonidinderivat, das sich in den letzten Mutterlaugen anreicherte.

Das bei der wiederholten Reinigung durch Bleisalz gewonnene amorphe Chlorid (4 g) schüttelte ich mit 50 ccm 0.5-proz. methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und filtrierte die Lösung durch Talk; sie wurde mit 15 ccm 7-proz. Salzsäure vermischt und zum Verdunsten des Methylalkohols aufgestellt. In fünf Tagen schieden sich 2.2 g Chlorid als eine unter dem Mikroskop kupfrig-krystallinisch erscheinende Masse ab. Sie bestand noch nicht in einheitlichem Cyanidinderivat, sondern unterschied sich von einem solchen noch durch die mehr gelbstichige Farbe der Lösung in verdünnter Salzsäure, durch die violette Reaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung und durch den Farbumschlag in rötlichviolet beim Versetzen der sauren Lösung mit Soda. Eine Probe des Präparates gab bei der Hydrolyse ein Anthocyanidin, das von reinem Cyanidin in der mehr violetten Eisenreaktion abwich.

Mit den 2.2 g noch nicht einheitlicher Substanz wurde die Fraktionierung fortgesetzt. Bei zweistündigem Schütteln mit 50 ccm Methylalkohol, der $^1/_4$ Prozent Chlorwasserstoff enthielt, ging etwas mehr als die Hälfte in Lösung. Daraus schied sich beim Vermischen mit 7-proz. Salzsäure und Verdunsten des Alkohols 1.1 g in feinen Nädelchen krystallisiertes Chlorid des Asterins ab, dem noch immer Callistephin beigemischt war. Den ungelösten Teil, der wenig Pelargonidinderivat enthielt, nahm

ich in weiteren 75 ccm chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf und erhielt nach demselben Krystallisationsverfahren 0.8 g in Nädelchen krystallisiertes Asterinchlorid, das in den Farbreaktionen schon mit reinem Chrysanthemin übereinstimmte. Ich krystallisierte beispielsweise dieses Präparat nochmals durch Auflösen in 15 ccm 0.01-proz. wässriger Salzsäure und Vermischen mit dem doppelten Volumen 5-proz. holzgeistiger Chlorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen des Methylalkohols krystallisierte reines Asterin in grossen Krystallen aus, nämlich in langen, gerade abgeschnittenen Prismen; das Präparat zeigte mit Eisenchlorid rein blaue Reaktion in alkoholischer Lösung.

Das Callistephin war nur nach möglichst vollständiger Isolierung des Cyanidinderivates aus den Mutterlaugen zu gewinnen. Die mit Alkohol und Äther gefällte Substanz wurde von neuem in Methylalkohol aufgenommen und die Lösung mit stärkerer, etwa zehnprozentiger Salzsäure vermischt. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols krystallisierten orangerote haarförmige Nadeln aus, die im Gegensatz zum Asterin keine Eisenreaktion gaben. In einem anderen Falle habe ich 3.4 g des durch das Bleisalz gewonnene Anthocyangemisches durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol verarbeitet. Die Substanz wurde in 30 ccm 0.2-proz. alkoholischer Salzsäure gelöst und mit vier Tropfen 12-proz. wässriger Salzsäure versetzt. Die Abscheidung des Asterins begann sofort. Nach fünf Stunden filtrierte ich 1.0 g Chlorid ab, das nach der rein blauen Eisenchloridreaktion bereits einheitlich war. Den Anteil aus der Mutterlauge gewann ich durch Fällen mit Äther wieder und erhielten daraus durch Wiederholung des Verfahrens 1.2 g Anthocyangemisch. Dann liefert die Mutterlauge beim Vermischen mit 9-proz. Salzsäure und Verdunsten des Alkohols eine Krystallisation von Callistephin, das mit 12-proz. Salzsäure gewaschen und noch ein Mal aus einem Gemisch von Methylalkohol und 12-proz. Salzsäure umkrystallisiert wurde.

Asterinchlorid $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$.

Das Anthocyan scheidet sich aus methylalkoholisch-wässriger Salzsäure als schöne bronzebraune oder rotbraune, lebhaft metallglänzende Krystallisation, welche — ganz verschieden von

dem in dünnen Blättchen krystallisierenden Chrysanthemin — aus derben, gerade endigenden Prismen besteht. Sie erscheinen unter dem Mikroskop als braun dünne Krystalle hellgraubraun. In der Zusammensetzung und im Krystallwassergehalt stimmt das Asterin mit dem Chrysanthemin überein.

I. 0.2401 g (lufttr.) verloren im Exsikkator 0.0118 g und bei 105° im Vak. 0.0006 g.

II. 0.3000 g (lufttr.) verloren im Exsikkator 0.0137 g und bei 105° im Vak. 0.0027 g.

Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl \cdot 1^1/_2 H_2O$	Gefunden	I	II
$1^1/_2 H_2O$ 5.45		5.16	5.47

I. 0.1341 g (wasserfrei) gaben 0.2557 g CO_2 und 0.0534 g H_2O

II. 0.0908 g gaben 0.0273 g AgCl.

Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	Gefunden	I	II
C 52.01		52.60	—
H 4.33		4.45	—
Cl 7.32		—	7.43

Dieser Asternfarbstoff ist in Wasser wie Chrysanthemin mit bräunlich-roter Farbe leicht löslich, beim Verdünnen wird die Flüssigkeit etwas blaustichiger, weiterhin farbschwächer und farblos infolge der Bildung von Pseudobase. Im Verhalten gegen Eisenchlorid, Soda und Natronlauge und in der Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol stimmen die zwei Monoglukoside des Cyanidins genau überein, unterscheidend ist die Löslichkeit in Alkohol und besonders in Salzsäure sowie in Schwefelsäure.

In Äthylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, ist nämlich Asterin schon in der Kälte leicht löslich, noch leichter in Methylalkohol; Chrisanthemin ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

In 0.5-proz. Salzsäure ist Asterin recht leicht löslich, weit leichter als das Isomere; auch in 3-proz. Säure löst es sich leicht, sogar leichter als Idaein, im Gegensatz zu dem schwer löslichen Chrysanthemin. Selbst in 7-proz. Salzsäure ist Asterin noch beträchtlich löslich. Schon bei gelindem Erwärmen löst es sich hierin recht leicht, während Chrysanthemin erst bei Siedehitze ziemlich leicht löslich ist und bei geringer Abkühlung

sofort als eine im auffallenden Licht violett erscheinende Krystallhaut wieder abscheidet.

Hingegen ist Asterinchlorid in der Kälte nur ziemlich leicht löslich in 7-proz. Schwefelsäure, merklich schwerer als das darin recht leichtlösliche Chrysanthemin.

Hydrolyse des Asterins.

Die Spaltung beim Kochen mit 20-proz. Salzsäure bestätigte die Isomerie mit dem Chrysanthemin.

0.2822 g (wasserfrei) gaben 0.1990 g Cyanidinchlorid (exsikkatortrocken) und Glukose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0.0988 g, b) polarimetrisch 0.0892 g (50 ccm, 1 = 4, $\alpha_D = +0.378^0$).

Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$		Gefunden	a	b
$C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$	70.28	70.53	—	—
$C_6H_{12}O_6$	37.15		35.0	31.6

Der zuckerfreie Farbstoff lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid und er war nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit Cyanidin (Figur I). Beim Vergleich mit den Präparaten dieses Anthocyanidins z. B. aus der Rose und aus Chrysanthemum fanden wir es charakteristisch, dass das Chlorid beim Kochen mit 0.01-proz., sogar mit 0.1-proz. Salzsäure hydrolytische Dissoziation erleidet, so dass der Farbstoff bei grösserer Konzentration der Lösung schon in der Hitze, sonst beim Erkalten in violetten Kryställchen ausfällt.

0.1788 g (lufttrocken) blieben unverändert im Exsikkator und verloren im Vakuum bei 105° 0.0101 g.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$		Gefunden
H_2O	5.29	5.65

0.1676 g (wasserfrei) gaben 0.3432 g CO_2 und 0.0524 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$		Gefunden
C	55.81	55.85
H	3.41	3.50

Callistephinchlorid $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$.

Die bronzeglänzende dunkelbraunrote Masse des Farbstoffs besteht aus haarfeinen Krystallnadeln, die unter dem Mikroskop

orangegelb erscheinen. Im Wassergehalt, der zwischen 2 und $2^1/_2$ Molekülen liegt, und in der Zusammensetzung stimmt das Anthocyan genau mit dem Pelargonenin von Willstätter und Bolton überein, während die Reaktionen, die Farbe der Lösungen und alle Löslichkeitsverhältnisse grosse Unterschiede zeigen.

0.1453 g (lufttrocken) verloren im Exsikkator 0.0076 und im Vakuum bei 105° weiterhin 0.0041 g.

$C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 2^1/_2H_2O$		Gefunden
$2^1/_2H_2O$	8.77	8.05

0.0954 g (wasserfrei) gaben 0.1883 g CO_2 und 0.0393 g H_2O

Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$	Gefunden
C 53.76	53.84
H 4.52	4.61

In Wasser ist Callistephinchlorid leicht löslich mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen violettstichiger und allmählich durch Carbinolbildung farblos wird. In Alkohol ist es schon kalt leicht löslich mit gelblich roter Farbe und bläulichem Tingieren, die Lösung gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid. In Amylalkohol ist das Anthocyan violett tingierend rot und zwar etwas gelbstichiger als Pelargonenin, viel gelber als Pelargonidin. Die Lösungen des Callistephins in den Alkoholen fluorescieren nicht, Pelargonenin hingegen zeichnet sich durch starke Fluorescenz aus.

In der Verteilung zwischen Amylalkohol und verdünnten Mineralsäuren entspricht das Callistephin den übrigen Monoglukosiden.

Charakteristisch für den neuen Farbstoff ist seine grosse Löslichkeit in wässriger Säure. Während Pelargonenin schon in 0.5-proz. Salzsäure sehr schwer löslich ist, löst sich Callistephin darin sehr leicht und auch leicht in viel stärkerer, z. B. in 7-prozentiger, sogar noch ziemlich leicht in 10-proz. Salzsäure schon in der Kälte; die konzentrierten Lösungen verwandeln sich beim Stehen in gelatinöse Massen. Auch in 7-proz. Schwefelsäure ist es leicht löslich.

Die Farbe des Callistephins bei mittlerer Konzentration in verdünnter Säure ist gelbrot, in grosser Verdünnung rötlich gelb, Pelargonidin in verdünnter Salzsäure ist viel mehr bläulich rot, Pelargonenin etwas blaustichiger als Callistephin und durch

bläuliches Tingieren seiner salzsauren Lösung von ihm zu unterscheiden.

Die saure Lösung des Callistephins schlägt mit Soda und sogar mit Alkalilauge nur in rotviolett bis violettrot um, während Pelargonenin schon mit Soda violettblau wird. Auch mit alkoholischer Kalilauge gibt Callistephin ein rötliches Violett, die Flüssigkeit ist etwas violetter als die wässrig-alkalische Lösung.

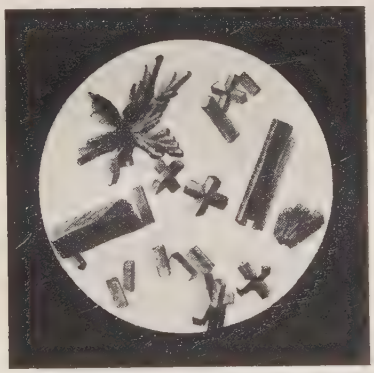
Spaltung des Glukosides.

Zufolge der Hydrolyse, die wie bei den anderen Beispielen verlief, ist das Callistephin eine Verbindung von Pelargonidin und einem Molekül Glukose.

Fig. I.

Cyanidin

Fig. II.



Pelargonidin

0.4108 g lufttrocken gaben 0.2693 g exsikkator-trockenes Anthocyanidin und Glukose a) nach der Bestimmung mit Kupferlösung 0.1321, b) nach polarimetrischer Bestimmung 0.1189 g (100 ccm, $1 = 4$, $\alpha_D = +0.252^0$).

Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 2^1/_2H_2O$		Gefunden	a	b
$C_{15}H_{11}O_5Cl \cdot H_2O$	63.20	65.6	—	—
$C_6H_{12}O_6$	35.05	—	32.2	28.9

Der in sägeförmigen und zahnartig aneinandergereihten orangegelben Krystallblättern erhaltene zuckerfreie Farbstoff erwies sich bei der Prüfung im Zeiselschen Apparate methylfrei.

Die Krystallisation aus Jodwasserstoffsäure und Phenol pflegt eine gute Reinigung der Anthocyanidine zu sein. Nach der Umwandlung mit Hilfe von Chlorsilber in das Chlorid und Krystallisation derselben aus einem Gemisch von Alkohol und 7-proz. Salzsäure erhielt ich das Pelargonidinchlorid in schönen dunkelbraunroten Krystallen mit grünlichem Metallglanz. Unter dem Mikroskop betrachtete ich derbe vierseitige Prismen, häufig Durchwachsungszwillinge (Figur II).

Aus 0.5-proz. Salzsäure, worin das Chlorid kalt schwer, heiss langsam, aber bedeutend löslich ist, krystallisiert es auf Zusatz von konzentrierter Säure in kleinen, dünnen, xantophyllähnlichen Blättern, aus der heissen Lösung in 1-proz. Salzsäure beim Versetzen mit dem doppelten Volumen 20-proz. Salzsäure in Zwillingen von Schwalbenschwanzform. In diesen Eigenschaften, auch hinsichtlich der Leichtlöslichkeit in Alkohol und der tiefblauen Farbe der sodaalkalischen Lösung stimmte das Pelargonidin mit den Vergleichspräparaten überein.

0.1276 g (lufttrocken) blieben im Exsikkator unverändert und verloren bei 105° im Vakuum 0.0073 g.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl \cdot H_2O$	Gefunden
H_2O 5.55	5.72

0.1078 g (wasserfrei) gaben 0.2325 g CO_2 und 0.0352 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl$	Gefunden
C 58.72	58.81
H 3.62	3.65

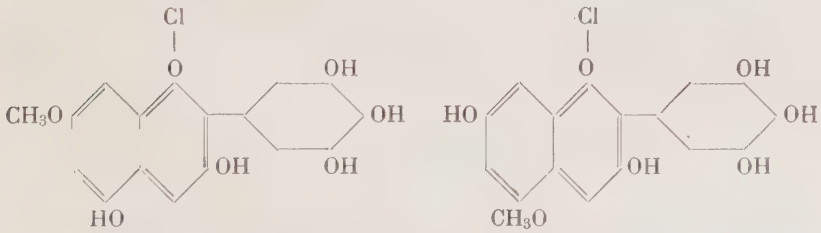
III.

Über den Farbstoff der Petunie.

Die Garten-Petunie (Petunia hybrida hort.) erhält in einer schönen, viel kultivierten Sorte („Karlsruher Rathaus-Petunie") ein gut krystallisierendes, einheitliches Anthocyan. Es ist das Diglukosid eines neuen Monomethyldelphinidins, das dem Myrtillidin ähnlich ist. Das Glukosid und sein Anthocyanidin sollen Petunin und Petunidin genannt werden. Da der zuckerfreie Farbstoff nach seinen Reaktionen und seinem Methoxylgehalt homogen vorliegt, so ist seine Beschreibung von Wichtigkeit für die Kennzeichnung der methylierten Delphinidine, die in anderen Vorkommnissen z. B. in den wilden Weinarten in Mischungen auftreten und dann sehr schwierig zu definieren sind.

Petunin und Petunidin geben beide gute Eisenreaktionen. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, dass die p-Stellung der Phenylgruppe nicht mit der Methoxylgruppe besetzt ist. Die tiefblaue Lösung, die mit Soda entsteht, deutet auf ein freies Hydroxyl im Pyrylium hin. Bei der Einwirkung von Alkali [1]) findet sich das Methyl des Myrtillidins in dem sauren Spaltungsprodukt. Demnach in Myrtillidin, welches auch eine gute Eisenreaktion gibt, ist die Methoxylgruppe in der m-Stellung.

Diese Gründe sprechen für die Methylierung eines Hydroxyls im Phloroglucinreste des Petunidins. Nach dem Zusammenhang mit dem Delphinidin ist dem Petunidin eine von den folgenden Formeln zuzuschreiben:



[1]) Nach einer unveröffentlichten Arbeit von Willstätter und Zollinger.

Gewinnung von Petunin.

Die samtig-veilchenblauen Blüten der „Karlsruher Rathaus-Petunie“ wurden während des Sommers 1914 gesammelt und in Eisessig gelegt; infolge der Arbeitsunterbrechung nach Anfang August blieben die Extrakte zu lang stehen und das Anthocyan verdarb darin zum Teil. Nur einige Flaschen waren immerhin brauchbar, aber es wäre bei kürzerer Dauer der Extraktion ein Leichtes, mit dem hier beschriebenen Verfahren der Isolierung höhere Ausbeuten zu erzielen. Für künftige Untersuchungen ist die Erfahrung beachtenswert, dass die Blüten rasch extrahiert und die Anthocyanlösungen sofort verarbeitet werden sollten. Die Isolierung eines Anthocyans wird nämlich am meisten durch die Beimischung von Zersetzungsprodukten desselben erschwert.

Aus günstigem Ausgangsmaterial lässt sich das Anthocyan durch Fällen der Extrakte mit Äther und durch Abscheidung der Rohprodukte aus warmer verdünnter Salzsäure ($^1/_2$—1-proz.) ohne weiteres in schönen Krystallen gewinnen.

Der Trockengehalt der Blüte war 16 bis 17 Prozent und der Farbstoffgehalt der getrockneten Blumenblätter, der beim kolorimetrischen Vergleich auf lufttrockenes krystallwasserhaltiges Petuninchlorid bezogen wurde, betrug 15.4 Prozent.

Aus einer verarbeiteten Menge von 3.1 kg der Blüten war ein schön blauroter Eisessigextrakt (7.75 l) mit einem Farbstoffgehalt von 18.7 g erhalten worden; er enthielt also nur noch ein Viertel des in den Blüten vorhandenen Anthocyans; obwohl die Blütenblätter vollständig extrahiert waren. Ich versetzte die Flüssigkeit mit 200 ccm 10-proz. alkoholischer Salzsäure und fällte mit 19 l Äther den Farbstoff in Form eines syrupösen Niederschlages aus, der nach dem Waschen mit Äther in 2 l chlorwasserstoffhaltigem Holzgeist wieder gelöst und mit dem doppelten Volumen Äther von neuem abgeschieden wurde. Der Methylalkohol hatte etwa ein Fünftel bis Sechstel der Substanz, farblose Begleitstoffe, ungelöst gelassen. Die neue Fällung war pulvrig; sie betrug 70 g, ihr Petuningehalt, drei Viertel von demjenigen des Extraktes, 14.2 g, also der Reinheitsgrad etwa 20.

Ein Drittel dieser Ausbeute löste sich unter gelindem Erwärmen in 250 ccm $^1/_2$-proz. Salzsäure, filtrierte von einer ge-

ringen Menge flockiger Suspension ab und liess die Lösung einige Tage zur Krystallisation stehen. Das Petuninchlorid bildete langsam eine prächtige metallglänzende Krystallisation, die aus gerade abgeschnittenen, langen Prismen bestand. Die Ausbeute betrug 2,5 g, d. i. etwas mehr als die Hälfte vom Farbstoff des Rohproduktes.

Bei einer zweiten Charge wurde eine Reinigung des Anthocyans durch Abscheidung aus salzsaurer Lösung beim Stehen über Alkohol erzielt.

Die Eisessiglösung (10.4 l) aus 3.25 kg frischen Petunienblüten enthielt 19.5 g Petuninchlorid, etwas weniger als ein Viertel vom Anthocyangehalt der Blüten. Auf Zusatz von 50 ccm 15-proz. alkoholischer Salzsäure und vom anderthalbfachen Volumen Äther fiel eine den Farbstoff enthaltende gummiartige Masse aus. Beim Aufnehmen in 3 l 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure hinterblieb ein bedeutender farbloser Rückstand, und beim Vermischen der Lösung mit 6 l Äther schieden sich 44 g Anthocyan vom Reinheitsgrad 36 als ein nur noch wenig hygroskopischer Niederschlag wieder aus.

Von diesem Rohprodukt löste ich 10 g in 50 ccm 5-proz. Salzsäure und stellte die Flüssigkeit in einem Exsikkator über Alkohol (200 ccm), der in zehn Tagen dreimal erneuert wurde. In dieser Zeit entstand eine schwierig filtrierbare Abscheidung, die teils aus kugligen Gebilden und teils aus darin eingebetteten hübschen Krystallen bestand. Die Menge betrug 5.2 g, der Reinheitsgrad war auf 50 gestiegen. Das Präparat liess sich nun aus 0.5-proz. Salzsäure gut umkrystallisieren, es wurde in 30 ccm aufgelöst und blieb fünf Tage lang stehen. Die Ausscheidung belief sich auf 2.0 g und bestand in einheitlichen, wohlausgebildeten dünnen Prismen. Die Ausbeute bezogen auf das im Rohprodukt enthaltene Anthocyan war 56, auf den Farbstoff des Eisessigextraktes 46 Prozent.

Petuninchlorid $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$.

Für die Analyse krystallisierte ich das Farbsalz nochmals aus verdünnter Salzsäure um, z. B. 7.8 g aus 250 ccm warmer 1.5-proz. Salzsäure. Bei eintägigem Stehen der filtrierten Lösung krytallisierten 4.2 g Petuninchlorid aus, dann gab die Flüssig-

keit, durch Zufügen konzentrierter Säure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 4.5 Prozent gebracht, noch eine zweite Ausscheidung (0.95 g) von Krystallaggregaten. Endlich krystallisierten aus der Mutterlauge, die noch stärker angesäuert worden, erst bei längerem Stehen schöne regelmässig bis sechsseitige Tafeln von mehr roter Farbe; vermutlich war partielle Hydrolyse zu einem Monoglukoside erfolgt.

Die Analyse des Petuninchlorids wird dadurch kompliziert, dass das Salz, wie es beim Delphinin beobachtet worden ist, aber in noch stärkerem Masse, beim Trocknen Chlorwasserstoff verliert. Wenn man diesen Umstand in Rechnung zieht, so entspricht der Gewichtsverlust bei der Trocknung genau einem Hydrate mit 2 Molen Krystallwasser, wofür eine Abnahme von 5.05 Prozent berechnet ist.

0.9903 g, 1.0042 g, 0.7240 g, 1.0359 g verloren im Exsikkator 0.735 g, 0.743 g, 0.0544 g, 0.0722 g entsprechend 7.42, 7.40, 7.51, 6.96 Prozent.

Die exsikkatortrockene Substanz erlitt im Hochvak. bei 105° noch eine kleine Gewichtsminderung, nämlich 0.4244 g verloren 0.0035 g, 0.4005 g verloren 0.0031 g, d. i. 0,82 und 0.77 Prozent.

Exsikkatortrocken besass die Substanz nur annähernd den halben Chlorwasserstoffgehalt wie in lufttrocknem Zustand.

I. Präp. 0.1933 g (luftkonstant) gaben nach Carius 0.0330 g AgCl.

Ber. für $C_{28}H_{33}O_{17}Cl \cdot 2\,H_2O$	Gefunden
Cl 4.97	4.23

I. Präp. 0.1655 g (exsikkatortrocken) gaben 0.0132 g AgCl.
Dasselbe 0.1422 g (bei 100° getr.) gaben 0.0117 g AgCl.

II. Präp. 0.1472 g (exsikkatortrocken) gaben 0.0116 g AgCl.
Dasselbe 0.1982 g (bei 100° getr.) gaben 0.0160 g AgCl.

Ber. für $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$	Gefunden			
Cl 5.25	1.97	2.03	1.95	2.00

Es ist demnach notwendig, die Elementaranalyse gemäss dem ermittelten Chlorgehalt auf chlorwasserstoffreie Substanz umzurechnen.

I. Präp. 0.1807 g (bei 100° getr.) gaben 0.3425 g CO_2 und 0.0827 g H_2O.

II. Präp. 0.2206 g (bei 100° getr.) gaben 0.4202 g CO_2 und 0.1001 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{32}O_{17}$	Gefunden (umgerechnet)	I	II
C 52.48		52.81	53.04
H 5.04		5.17	5.11

Die Kristalle des Petuninchlorids (Figur III) sind in der Aufsicht schön kupferglänzend und in der Durchsicht wunderbar violett; es sind einheitliche, einfache Formen, längliche, rechtwinklig abgeschnittene Täfelchen. Die lufttrockene Substanz beginnt bei 165° zu sintern, sie schmilzt bei etwa 178°.

Fig. III.

Petunin.

Fig. IV.

Petunidin.

Das Farbsalz wird beim Übergiessen mit wenig Wasser hydrolytisch zersetzt unter Bildung violetter Flocken, wahrscheinlich von basischem Salz. Mit etwas mehr Wasser entsteht eine klare Lösung, sie ist rotviolett, blauer als die Lösung in Säure, sie gibt daher mit etwas Salzsäure einen Farbumschlag. Die verdünnte wässrige Lösung wird beim Erwärmen rasch, langsamer in der Kälte durch Bildung der Pseudobase entfärbt.

Die Lösungen des Petunins in verdünnten Mineralsäuren sind blaurot etwa gleich Delphinin, etwas mehr blaustichig als Violanin, merklich blauer als Malvin, demnach weit blauer wie Myrtillin. In Methylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält,

ist die Farbe des Petunins rotviolett, ein wenig gelbstichiger als Delphinin und Violanin, aber etwas blaustichiger wie Malvin.

Der Farbstoff ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte schwer, in der Wärme viel leichter löslich. Zur Bestimmung der Löslichkeit, die kolorimetrisch ausgeführt wurde, sättigte ich die Säuren während 18 Stunden bei 20° mit der Substanz.

100 ccm 0.25-proz. Salzsäure lösen 0.67 g, 0.5-proz. Salzsäure 0.45 g, 3-proz. Säure 0.14 g krystallwasserhaltiges Petuninchlorid.

100 ccm 7-proz. Schwefelsäure lösen bei 20° 0.075 g des Chlorides, die verdünnte Schwefelsäure färbt sich mit dem Chloride zunächst ziemlich stark an, aber die Lösung scheidet allmählich das Sulphat als violetten Niederschlag aus; in der Hitze ist die Löslichkeit in der 7-proz. Säure bedeutend.

In Methylalkohol ist Petuninchlorid sehr leicht, in Äthylalkohol zwar weniger löslich, immerhin auch schon in der Kälte leicht löslich.

Aus mineralsauerer Lösung geht Petunin wie andere Diglukoside nur spurenweise in Amylalkohol über.

Mit Eisenchlorid gibt Petunin in Methylalkohol eine violette Reaktion, in wässriger (auch in äthylalkoholischer) Lösung ein weder schönes noch intensives Blau.

Die saure Lösung des Farbstoffs schlägt auf Zusatz von Soda zuerst in violett, weiterhin in blau um, die neutrale Lösung wird, weil sie Pseudobase enthält mit Soda grünblau, die reine Pseudobase gelb.

Von Pikrinsäure wird Petunin nicht gefällt.

Spaltung des Glukosides.

Die stark violettrote Lösung des Petunins in 20-proz. Salzsäure zeigt beim Kochen sehr bald einen auffallenden Farbumschlag in das verhältnismässig gelbstichige Rot des Anthocyanidins.

0.3 g bis 0.4 g Anthocyan werden in 8 ccm 0.01-proz. Salzsäure gelöst, mit 12 ccm konzentrierter Säure versetzt und erhitzt. Zur vollständigen Hydrolyse ist es nicht nötig, mehr als zwei Minuten zu kochen. Das Petunidin scheidet sich nach dem

Erkalten nur langsam aus; etwa ein Zehntel des Farbstoffs bleibt, wenn man den Niederschlag mit 10 ccm 20-proz. Salzsäure nachwäscht, in der Mutterlauge gelöst. Dieser Anteil wurde bei den quantitativen Versuchen in Amylalkohol übergeführt und kalorimetrisch bestimmt.

I. Präp. 0.3758 g (exsikkatortrocken) gaben 0.1817 g Anthocyanidinchlorid (exsikkatortr.) und Glukose a) nach der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung 0.1878 g, b) nach der polarimetrischen Bestimmung 0.1557 g (50 ccm, $1 = 4$, $\alpha_D = +0.660^0$).

II. Präp. 0.2398 g (exsikkatortr.) gaben 0.1177 g Petunidinchlorid (exsikkatortr.) und Glukose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0.1031 g, b) polarimetrisch 0.0901 g (50 ccm), $1 = 4$, $\alpha_D = +0.383^0$).

Ber. für $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$ [1])		Gefunden	I		II	
$C_{16}H_{13}O_7Cl$	52.2		48.4			49.1
			a	b	a	b
2 $C_6H_{12}O_6$	53.2		50.0	41.4	44.9	39 3

Die Identität der Glukose bestätigte sich an den Eigenschaften ihres Osazons.

Petunidinchlorid $C_{16}H_{13}O_7Cl$.

Bei der Spaltung des Diglukosides erhielt ich das Petunidin nicht sogleich rein, sondern in einem Zustand, in welchem es schwierig zu krystallisieren ist. Es enthält eine Beimischung, die in Alkohol leichter, in wässriger Säure weniger löslich ist, als Petunidin selbst. Zur Reinigung löste ich das Präparat in warmer verdünnter Salzsäure, filtrierte von etwas unlöslichem amorphem Produkt und fällte mit konzentrierter Salzsäure das Petunidin in kleinen Krystallkörnchen aus; dann wurde es in Holzgeist aufgenommen, mit 7-proz. Salzsäure vermischt und bei langsamem Verdunsten des Methylalkohols schön krystallisiert erhalten.

[1]) In Anbetracht des zu niedrigen Salzsäuregehaltes von Petunin sind die theoretischen Werte der Komponenten eigentlich etwas zu erhöhen.

Das Petunidin steht als ein Monomethyldelphinidin dem aus Myrtillin und Althaein gewonnenen Myrtillidin[1]) nahe; es konnte nur durch genauen Vergleich entschieden werden, ob die beiden Anthocyanidine identisch oder isomer sind, und die Unterschiede mussten so präzisiert werden, dass auch andere Vorkommnisse von Methyldelphiniden mit jenen in sicherer Beziehung gebracht werden können. Oberflächliche Beschreibungen der Löslichkeiten sind für den Vergleich dieser Farbsalze wertlos; die Verhältnisse sind ausserordentlich kompliziert durch die Bildung verschiedener Hydrate, von denen jedes seine besondere Löslichkeit aufweist. Die Löslichkeit bietet überdies infolge hydrolytischer Dissoziation in der Lösung keine so einfache Erscheinung wie bei den meisten organischen Substanzen.

Petunidin und Myrtillidin stimmen im Verhalten gegen Soda und in der Eisenchloridreaktion überein, sie unterscheiden sich in der Form und Farbe ihrer Krystalle, in der Hydratbildung und in der Löslichkeit. Die Unterschiede sind an Präparaten beobachtet worden, deren Reinigung und Krystallisation gleichartig ausgeführt war. Petunidin krystallisiert aus 0.5-proz. Salzsäure beim Versetzen mit 20-proz. Säure in graubraunen, spitzig-rhombischen und spindelförmig-gerundeten dünnen Blättchen (Hälfte der Figur IV), während Myrtillidin, dessen Abscheidung langsamer erfolgt, fächerförmige, derbe, blätterig-prismatische Aggregate oder Drusen von Prismen bildet, die je nach ihrer Dicke gelbbraune, braune oder rotbraune Farbe unter dem Mikroskop zeigen.

Bei langsamem Eindunsten der Lösung in 3-proz. Salzsäure krystallisiert Petunidin in Büscheln langer, dünner, graubrauner Prismen, Myrtillidin derbprismatisch und in dicken, rotbraunen Tafeln.

Wird Petunin mit 20-proz. alkoholischer Salzsäure erwärmt und mit demselben Volumen 3-proz. wässrige Säure versetzt, so krystallisiert beim Verjagen des Alkohols das Petunidin in hantelformigen Büscheln dünner grauer bis graubrauner Prismen (Hälfte der Figur IV).

---

[1]) Ann. d. Chem. 408, 111, 1915.

Die Präparate des Petunidinchlorids erscheinen matt dunkelbraun, Myrtillidinchlorid zeigt lebhaften dunkelgrünen Glanz.

Die mineralsauren Lösungen des Petunidins sind etwas bläulichrot, die von Myrtillidin ein wenig mehr braunrot; in der Hitze wird die Farbe dieser Anthocyanidinlösung mehr blaurot.

Das aus methylalkoholisch-wässriger Salzsäure beim Verdunsten des Holzgeistes abgeschiedene Petunidin ist in $^1/_2$ - 1proz. Salzsäure leicht löslich, in 3-proz. Säure beträchtlich löslich;[1]) beim Stehen scheidet sich ein Teil des Gelösten wieder ab. Das analoge Präparat von Myrtillidin ist in 3proz. Säure etwas mehr löslich, nämlich ziemlich leicht.

Werden diese Präparate mit Aethylalkohol gewaschen, so erfolgt eine sehr charakteristische Hydratänderung. Das so behandelte Petuninchlorid ist luftbeständig. Dasselbe ist nicht nur in 3-proz. Salzsäure unlöslich, sondern auch in $^1/_2$-proz. Salzsäure in der Kälte fast unlöslich. Beim Erwärmen löst es sich in dieser Säure leicht und bleibt nach dem Erkalten gelöst; in heisser 3-proz. Säure ist es beim Erwärmen ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiert es in graubraunen spindelförmigen Blättchen.

Das ebenso mit Alkohol behandelte Myrtillidinchlorid war in 3-proz. Salzsäure in der Kälte auch unlöslich, aber mit $^1/_2$-prozentiger sehr leicht löslich. Dieses mit Alkohol behandelte Präparat ändert sich aber an der Luft; es wird nämlich wieder in 3-proz. Salzsäure beträchtlich löslich.

Nach dem Waschen mit Alkohol wurde das Petunidinchlorid in $^1/_2$-proz. Salzsäure in der Hitze gelöst und mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure in spitzen, rhombischen Blättchen abgeschieden; diese Krystallisation ist in $^1/_2$-proz. Salzsäure in der Kälte unlöslich (während analoges Myrtillidin in 3-proc. Säure beträchtlich löslich ist). Ebenso verhält sich das aus Petunin durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure und Versetzen mit wässriger Salzsäure gewonnene Präparat.

---

[1]) Die Löslichkeit dieses Präparates ist von geringerer Wichtigkeit als das Verhalten der nachher beschriebenen Krystallisation, denn bei der Abscheidung aus verdunstender Metylalkoholisch-wässriger Salzsäure enthalten die Krystallisationen öfters kuglige Gebilde von grösserer Löslichkeit.

Diese verwickelten Löslichkeitsverhältnisse werden in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

	Petunidin		Myrtillidin	
	in 0.5-proz. Salzsäure	in 3-proz. Salzsäure	in 0.5-proz. Salzsäure	in 3-proz. Salzsäure
mit Alkohol gewaschen	*unlöslich*	unlöslich	*leicht löslich*	unlöslich
dasselbe nach Stehen an der Luft . .	ebenso		leicht löslich	beträchtlich löslich
aus Salzsäure krystallisiert . . .	leicht löslich	*unlöslich*	leicht löslich	beträchtlich löslich
aus Methylalkohol u Salzsäure krystallisiert . . .	leicht löslich	beträchtlich löslich	leicht löslich	ziemlich leicht löslich

In den übrigen Eigenschaften ist Petunidin dem Myrtillidin sehr ähnlich; es ist in Alkohol sehr leicht löslich, die Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv blaue Reaktion. Mit Pikrinsäure gibt Petunidin in 0.01-proz. Salzsäure eine amorphe Fällung, die sich beim Erwärmen in kuglige Aggregate violett erscheinender kleiner Nadeln verwandelt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zeigt Petunidinchlorid bis 350° nur Dunkelfärbung, die übrigens schon beim Trocknen im Toluolbad eintritt.

Das aus Salzsäure krystallisierte Petunidinchlorid enthält (wie Myrtillidin) 2 Mole Wasser, das zum grössten Teil im Exsikkator abgegeben wird.

0.2659 g verloren im Exsikkator 0.0235 g und im Vakuum bei 105° 0.0023 g.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl.2.H_2O$ Gefunden

$2\,H_2O$ 9.27 9.70

Hingegen zeigt das mit Alkohol, der 0.2 Prozent Chlorwasserstoff enthielt, gewaschene Petunidin nur einen (zur Hälfte im Exsikkator, zur Hälfte bei 100° eintretenden Gewichtsverlust von 6 Prozent, der einen Gehalt von $^1/_2$ Mol Alkohol anzudeuten scheint (dafür ber. 5.85 Prozent). Das ebenso behandelte Myrtillidin erleidet schon im Exsikkator einen Gewichtsverlust von 7.5 Prozent.

0.3440 g Myrtillidinchlorid (mit Alkohol beh.) verloren im Exsikkator 0.0259 g und bei 100° im Vak. weitere 0.0025, d. i. im ganzen 6.06 Prozent.

0.2725 g Petunidinchlorid (mit Alkohol beh.) verloren im Exsikkator 0.0076 g und bei 100° im Vakuum weitere 0.0089 g, d. i. im ganzen 6.06 Prozent.

I. 0.1767 g wasserfreies Petunidinchlorid gaben 0.357 g CO_2 und 0.0612 g H_2O.

II. 0.0614 g gaben 0.0222 g AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl$.	Gefunden I.	II.
C 54.46	55.24	—
H 3.72	3.90	—
Cl 10.07	—	8.95

Das getrocknete Petunidinchlorid ist hiernach, wenn auch nicht in dem Masse wie das Glukosidsalz. zu arm an Chlorwasserstoff. etwa so wie Myrtillidin[1]; die Zusammensetzung ergibt sich genauer bei Umrechnung auf die chlorwasserstofffreie Verbindung.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_7Cl$	Gefunden
C 60.74	60.84
H 3.83	4.02

Entmethylierung.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phenol verliert Petunidin eine Methylgruppe; das Hydrojodid des Delphinidins krystallisiert im Apparat der Zeisel-Bestimmung schön aus.

0.1580 g lufttr. Substanz gaben 0.0968 g AgJ.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl$. $2\,H_2O_2$	Gefunden
OCH_3 7.99	8.09

Die in Chlorid umgewandelte entmethylierte Verbindung krystallisierte ich um aus einem Gemisch von Alkohol und 7-proz. Salzsäure und fällte sie nochmals aus 3-proz. Salzsäure mit stärkerer Säure. Die Trocknung ergab (übereinstimmend mit einem ebenso behandelten Vergleichspräparat von ent-

[1] Willstätter und Martin, Annalen 408, 119, 1914/15.

methyliertem Oenidin) den Gehalt von 2 Molen Wasser, die zum grossen Teil im Exsikkator abgegeben wurden.

0.3105 g lufttrockene Substanz verloren im Exsikkator 0.0256 g und bei 100° im Vakuum 0.0032 g.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.\ 2\ H_2O$		Gefunden
$2\ H_2O$	9.62	9.28

I. 0.1670 g (wasserfrei) gaben 0.3272 g CO_2 und 0.0503 g H_2O.
II. 0.1138 g gaben 0.0458 g AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl$		Gefunden	I	II
C	53.17		53.43	—
H	3.28		3.37	—
Cl	10.48		—	9.96

Das Chlorid krystallisierte in Prismen, deren Farbe in der Durchsicht rötlich-braun war. Alle Merkmale, die Farbe der sauren und alkoholischen Lösung, die bedeutende Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und die Unlöslichkeit in 7-proz. Schwefelsäure erwiesen beim Vergleich mit Präparaten verschiedener Herkunft (aus Delphinin, Violanin und Oenin) die Identität mit Delphinidin.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Es wurden Methoden zur Isolierung der Blütenfarbstoffe der Sommeraster und zur Trennung des Farbstoffgemisches ausgearbeitet und die Beschreibung der Eigenschaften und Analyse dieser Stoffe ausgeführt.

Asterin, der bläuliche Bestandteil des Farbstoffgemisches, von der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}O_{11}Cl, 1^1/_2H_2O$ hat sich als Monoglukosid der sehr verbreiteten Farbstoffbase Cyanidin erwiesen und ist also ein Isomeres des von Willstätter und Bolton aus der Chrysantheme isolierten Farbstoffes, Chrysanthemin.

Callistephin, der gelbliche Bestandteil des Farbstoffgemisches, ist ein Monoglukosid des zuerst von Willstätter und Bolton isolierten Anthocyanidins Pelargonidin. Dem Callistephinchlorid ist die Formel $C_{21}H_{21}O_{10}Cl, 1^1/_2H_2O$ zuzuschreiben. Isomer mit Callistephin ist das von Willstätter und Bolton künstlich dargestellte Monoglukosid des Pelargonidins, Pelargonin.

II. Weiter wurden Gewinnung, Eigenschaften und Analysen des Farbstoffes der Petunieblüten mitgeteilt. Dieses Anthocyan hat sich als Diglukosid einer neuen Farbstoffbase Petunidin erwiesen und hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{33}O_{17}Cl, 2H_2O$.

Petunidin hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_7Cl, 2H_2O$ und ist ein Monomethylaether der Farbstoffbase Delphinidin und ein Isomeres des in der Heidelbeere und Stockrose von Willstätter, Zollinger und Martin gefundenen Anthocyanidins Myrtillidin.

Vita.

Ich, Charles Lalor Burdick, bin am 14. April 1892 zu Denver, Colorado, in den Vereinigten Staaten geboren. Mein Vater, Frank Burdick, war Rechtsanwalt, meine Mutter, Anna Burdick, ist Berufsdirektorin der öffentlichen Schulen der Stadt Des Moines. Im Jahre 1908 legte ich nach zwölfjährigem Schulbesuch die Schlussprüfung (Promotion) an der West High Schule in der Stadt Des Moines ab.

In demselben Jahr immatrikulierte ich mich an der Drake Universität zu Des Moines, wählte Chemie als Hauptfach und erwarb im Jahre 1911 den Grad eines Bachelor of Science in Chemistry.

Darauf besuchte ich das Massachusetts Institute of Technology, studierte als Hauptfach Chemie und Metallurgie unter der Leitung des Professor Dr. Hofmann, vollendete die verlangten Studien und erlangte 1913 auch den Bachelor of Science dieses Instituts.

In dem Jahre 1913—14 wurde ich zum Assistenten für Physikalische Chemie im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Noyes ernannt und als Kandidat für den Grad eines Master of Science vorgeschlagen. Auf Grund meiner Studien in Chemie, Elektrochemie und Physikalische Chemie wurde mir im Juni 1914 der Grad eines Master of Science verliehen.

Während der Ferien der Jahre 1910—1913, im ganzen während sechzehn Monaten war ich als Assistentchemiker der Chicago and Northwestern Eisenbahn in Chicago praktisch chemisch tätig.

In Deutschland habe ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. R. Willstätter im Laboratorium des Kaiser Wilhelm-Instituts zu Berlin-Dahlem die Untersuchung:

„Über die Anthocyane der Petunie und der Aster“

gemacht. Gegenwärtig arbeite ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. G. Just in demselben Institut.